

明 細 書

プロピレンオキシドの精製方法

5 技術分野

本発明はプロピレンオキシドの精製方法に関するものである。更に詳しくは、本発明はアルデヒド類を含むプロピレンオキシドからアルデヒド類を効率よく分離するプロピレンオキシドの精製方法に関するものである。

10 背景技術

プロピレンオキシドを製造する方法として、エポキシ化触媒存在下に有機過氧化物とプロピレンを反応させる方法が知られている。かかる反応で得られる反応液中には通常目的物であるプロピレンオキシドの他に不純物として水、炭化水素、メタノール、ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトン、
15 ギ酸メチル等の含酸素化合物が含まれている。よって、反応液から高純度のプロピレンオキシドを分離・回収するための多段精製工程が必要となる。

プロピレンオキシドの精製において、炭化水素を抽剤として使用して抽出蒸留することは公知である。たとえば、米国特許第3843488号明細書にはオクタンのようなアルカンが炭素数6を有する炭化水素不純物の除去に効果
20 的であることが開示されている。また、特公昭50-7571号公報にはオクタンのようなアルカンが水の除去に効果的であることが開示されている。更に、米国特許第5133839号明細書にはプロピレンオキシド中に含まれるメタノール、プロピオンアルデヒド、アセトン等の不純物の除去にオクタン等の炭化水素が効果的であることが開示されている。

25 しかしながら、本発明者らの検討によれば上記の方法ではプロピレンオキシドに含まれるアルデヒド類についての分離は効率よく行うことが困難であった。

発明の開示

本発明の目的はプロピレンオキサイド中に含まれる不純物のアルデヒド類を効率よく分離するプロピレンオキサイドの精製方法を提供することにある。

すなわち、本発明は、アルデヒド類を含むプロピレンオキサイドを水洗し、
5 ついで得られた水相と抽剤を接触させることを特徴とするプロピレンオキサイドの精製方法に係る。

発明を実施するための最良の形態

本発明においてはアルデヒド類を含むプロピレンオキサイドを水洗する。水洗法は特に限定されないが、通常アルデヒド類を含むプロピレンオキサイドを
10 水と混合し、ついで油相と水相に分離することにより行われる。ここでアルデヒド類とはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の水溶性アルデヒド類を意味する。混合においては十分攪拌を行い、ついで静置等により油相と水相に相分離する。アルデヒド類を含むプロピレンオキサイドと水を混合するために使用される混合装置としては、例えば攪拌機、スタティ
15 ックミキサー、ラインミキサー、オリフィス等市販の一般的な混合装置を用いることができる。その際、アルデヒド類に加えて不純物としてさらにメタノール、プロピレングリコール等のアルコール類、蟻酸メチル、酢酸メチル等の水溶性エステル類、蟻酸、酢酸等の有機酸の水溶性不純物が含まれている場合、これらも水相に溶解する。しかし、その際、同時に水相に一部のプロピレンオ
20 キサイドも溶解する。

混合後、混合物を静置して水相と油相に相分離する。油水の油水分離装置としては一般的なドラムやコアレッサーを用いることができるが、十分油水を静置分離させるものであれば特に限定されない。洗浄回数は1段でも多段でもよい。多段で洗浄する場合、後段の水相を前段の油相にリサイクル使用しても良
25 い。

混合温度は5～100℃、供給する水の量は水溶性不純物の含有量を考慮して適宜決めることができるが、通常、供給するプロピレンオキサイドに対して重量で0.001～10倍の範囲である。

温度が高い場合、プロピレンオキシドの熱劣化によるロスが大きくなり、低すぎると油水分離性能が悪化する。また、供給する水の量は少なすぎると不純物除去効率が低下し、高いと排水量が増加し廃水処理コストが増加するので上記の範囲が好ましい。また、供給する水として、プロピレンオキシドを含む水を供給することは水中のプロピレンオキシドを回収する上でも有効である。

油水分離後、プロピレンオキシドは大部分油相に存在し、アルデヒド類は水相側へ移る。

得られた水相にはアルデヒド類の他に一部のプロピレンオキシドが溶解している。本発明においては水相と抽剤を接触させることにより、水相中のプロピレンオキシドを選択的に抽剤側すなわち油相側へ移す。それにより、プロピレンオキシド中のアルデヒド類が分離される。接触方法としては水相中のプロピレンオキシドが抽剤側へ移行する方法であれば特に限定されない。好ましい例としては、水相と抽剤を混合し、ついで水相と油相に分離させる方法があげられる。混合装置としては、前記したような攪拌機、スタティックミキサー、ラインミキサー等市販の一般的な混合装置を用いることができる。さらに攪拌後の油水の油水分離装置としても、一般的なドラムやコアレッサーを用いることができるが、十分油水を静置分離させるものであれば特に限定されない。また、さらに分離された水相と抽剤を混合し、油水分離する操作を行ってもよい。洗浄回数は1段でも多段でもよい。多段で洗浄する場合、後段の水相を前段の油相にリサイクル使用しても良い。混合・相分離温度は5～100℃、供給する抽剤の量は水相に含まれるプロピレンオキシドに対して、重量で0.001～10倍であるのが好ましい。温度が高過ぎる場合、プロピレンオキシドの熱劣化によるロスが大きくなり、低過ぎると油水分離性能が悪化する。供給する抽剤の量は少な過ぎると水相からプロピレンオキシドを分離する効率が低下し、一方、高いと抽剤量が増加しコストが増加する。

使用される抽剤としてはプロピレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭素数3～10の脂肪族炭化水素、エチルベンゼン、クメン、

トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類等、且つ、20℃での飽和水分量が5000重量ppm以下の炭化水素があげられる。

炭素数3～10の炭化水素が飽和水分量も小さく好ましい。

- 本発明において、分離に付される原料液としては、アルデヒド類を含むプロピレンオキサイドであればよく、たとえば、公知のエポキシ化触媒の存在下、有機過酸化物とプロピレンを反応させることによりプロピレンオキサイドを得た反応液であって、少なくとも不純物としてアルデヒド類を含有する反応液が好適である。さらに、本発明は有機過酸化物とプロピレンを反応させることによりプロピレンオキサイドを得た反応液が、アルデヒド類以外に、プロピレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の炭素数3～7の炭化水素、ならびに水、メタノール、プロピレングリコール等のアルコール類、有機酸、アセトン等のケトン類、蟻酸メチル、酢酸メチル等のエステル類等を含むプロピレンオキサイドにも適用できるが、この場合には水洗前に蒸留塔を用いて粗分離した後の液を用いる方が、水洗効率が上昇し、プロピレンオキサイドやプロピレン等の有効成分の損失をより低減できるので好ましい。

- また、本発明において、水相と抽剤を接触させて、水相に含まれるプロピレンオキサイドを抽剤側（油相）に移行させた後、該抽剤を蒸留に付し、精製されたプロピレンオキサイドを得ることができる。さらに、該抽剤を前記した水洗により得られた油相とを混合したものを蒸留に付し、効率よく精製されたプロピレンを得ることも可能である。

実施例

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例1

- アルデヒド類を含むプロピレンオキサイドを20℃で水洗し、下記の組成の水相を得た。

水相の組成

プロピレンオキサイド	19重量%
アセトアルデヒド	1.0重量%

メタノール	0.3重量%
ホルムアルデヒド	0.1重量%

- オリフィスを用いて水相1.9トン/h rに対して抽剤としてn-ヘプタンを
5 11トン/h rの割合で混合後、油水分離を行ったところ、油相中のアセトアル
デヒドおよびホルムアルデヒドの含有量はそれぞれ5 ppm未満および10 ppm
未満であった。また、油相中のプロピレンオキシドの含有量は3重量%
であった。

10 産業上の利用可能性

本発明によれば、アルデヒド類を含むプロピレンオキシドを水洗し、水洗
後の水相を抽剤と接触させることを特徴とするプロピレンオキシドの精製方
法であって、アルデヒド類を効率よく除去することができる。

請 求 の 範 囲

1. アルデヒド類を含むプロピレンオキシドを水洗し、ついで得られた水相と抽剤を接触させることを特徴とするプロピレンオキシドの精製方法。
- 5 2. 抽剤が炭素数 3 ～ 10 の炭化水素である請求の範囲第 1 項記載の方法。
3. さらに、接触後得られた抽剤からプロピレンオキシドを蒸留分離することを含む請求の範囲第 1 項記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07D301/32, 303/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07D301/32, 303/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-238547 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), All references; particularly, Par. Nos. [0002], [0010] to [0021] & WO 2003/068761 A1 & EP 1475375 A1	1-3
Y	JP 54-30106 A (Halcon Research and Development Corp.), 06 March, 1979 (06.03.79), Page 3, upper right column, lines 7 to 9 & US 4140588 A1 & DE 2834555 A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 December, 2004 (15.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/013877

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07D301/32, 303/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07D301/32, 303/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-238547 A (住友化学工業株式会社) 2003.08.27 全文、特に、[0002]、[0010]-[0021]などを参照。 & WO 2003/068761 A1 & EP 1475375 A1	1-3
Y	JP 54-30106 A (ハルコン・リサーチ・アンド・デベロップメント ・コーポレーション) 1979.03.06 第3頁右上欄第7行~第9行 & US 4140588 A1 & DE 2834555 A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15.12.2004

国際調査報告の発送日 28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
福井 美穂

4 P 3337

電話番号 03-3581-1101 内線 3492